

УДК 536.631

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ PtS₂ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

© 2020 г. А. В. Тюрин^{1, *}, Н. А. Полотнянко², Д. С. Тестов², Д. А. Чареев^{3, 4, 5}, А. В. Хорошилов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

³Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

⁴Физико-технологический институт Уральского федерального университета,
ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002 Россия

⁵Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: tyurin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 27.03.2019 г.

После доработки 03.09.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Изучены термодинамические свойства кристаллического дисульфида платины в интервале от 5 до 875 К. Изобарная теплоемкость PtS₂ измерена двумя методами: адиабатической калориметрии при 5.32–344.96 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне 344.6–874.6 К. На основании экспериментальных данных $C_p = f(T)$ рассчитаны величины стандартных термодинамических функций в широком интервале температур. По результатам высокотемпературных измерений C_p исследованы регрессионные модели температурной зависимости изобарной теплоемкости в области от 298 до 875 К, основанные на уравнениях Майера–Келли и Ходаковского. Оценена характеристическая температура Дебая $\Theta_D(T)$ PtS₂.

Ключевые слова: дисульфид платины, изобарная теплоемкость, уравнение Майера–Келли, уравнение Ходаковского, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, температура Дебая

DOI: 10.31857/S0002337X20020177

ВВЕДЕНИЕ

Платина и ее халькогениды представляют особый интерес для теоретических и физико-химических исследований. В настоящее время среди платиновых минералов мало изучены некоторые сульфиды, в частности куперрит (PtS) и брэггит (Pt,Pd,Ni)S [1], встречающиеся в канадских и южноафриканских месторождениях [2], известны упоминания о других природных соединениях платины, например PtS₂, Pt₂S₃ [3]. Механизмы минералообразования этих веществ досконально не изучены, для системы S–Pt полная фазовая диаграмма не построена [4]. Новые калориметрические исследования сульфидов платины, в том числе кристаллического PtS₂, имеют большое значение, так как получение надежных термодинамических данных позволит в будущем провести физико-химическое моделирование условий образования платиновых месторождений.

Литературные данные по термодинамическим свойствам дисульфида платины приведены в табл. 1. Отметим, что до настоящего времени опубликована одна экспериментальная работа по исследованию изобарной теплоемкости в низкотемпературной области [5], в которой авторы с помощью метода адиабатической калориметрии получили значения стандартных термодинамических функций для PtS₂(кр.) в интервале от 5 до 350 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца проводился из простых веществ в ампуле из кварцевого стекла, вакуумированной до давления 10 Па. Платиновая проволока (диаметр 0.1 мм, чистота 99.5%) и сера (ЛАБТЕХ, 99.9%), взятые в отношении 1 : 2.2, постепенно нагревались до температуры 1125 К и отжигались в течение 2 мес. с двумя промежуточными перетираниями. Избыток серы был отделен от дисульфи-

Таблица 1. Термодинамические величины для PtS₂ при 298.15 К и 101.325 кПа

C_p° , Дж/(моль К)	S° , Дж/(моль К)	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Источник
65.90	74.68	–110	–100.84	[5]
65.90	74.68	–110.46	–101.25	[6]
65.90	74.68	–108.78	–99.58	[7]
–	74.50–84.50	–86.19	–	[8]
65.90	74.70	–112.01	–102.85	[9]
65.90	74.17	–110.42	–101.23	[10]
71.45	74.59	–111.50	–102.29	[11]
71.49	74.68	–108.78	–99.58	[12]

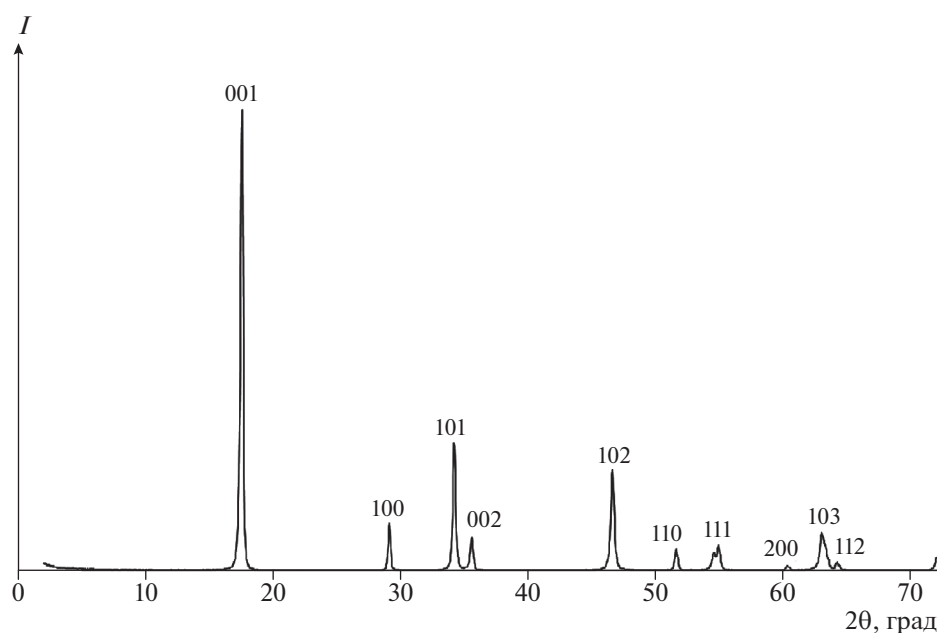
да платины при медленном охлаждении ампулы в небольшом температурном градиенте, который позволял легколетучей сере конденсироваться в холодной части ампулы.

Полученный порошок исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре BRUKER (CuK_{α1}-излучение, графитовый монохроматор). Для образца получена рентгенограмма (рис. 1), в которой значения межплоскостных расстояний $d_{\text{эксп}}$ близки к табличным значениям $d_{\text{этал}}$ базы данных FindIt [13] (номер карты 41388, $P\bar{3}m$, $a_0 = 3.5432 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.0388 \text{ \AA}$).

Мольное соотношение элементов в полученном образце было подтверждено методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega ПХМУ с энергодисперсионным спектрометром

INCA Energy 450 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Низкотемпературные измерения. Измерения изобарной теплоемкости образца PtS₂ массой 0.41056 г в интервале температур 5.32–344.96 К проводились с помощью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ–3 (АОЗТ “Термис”, Россия) с дискретным вводом энергии, состоящего из миникриостата погружного типа с калориметрическим устройством, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы “Аксамит АК-9” [14]. При температурах ниже 90 К измерения проводились в жидком гелии, выше 90 К – в сосуде Дьюара с жидким азотом. По данным измерений эталонных образцов (бензойной кислоты, меди и синтетического корунда) установлено, что калориметр позволяет получать величины теплоемко-

**Рис. 1.** Экспериментальная дифрактограмма синтезированного PtS₂.

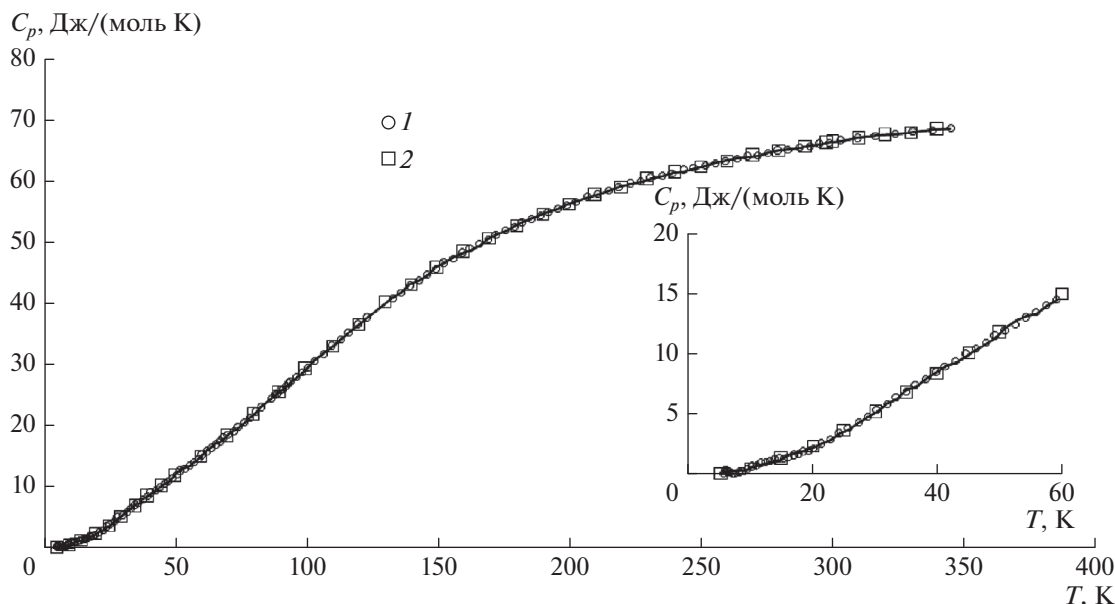


Рис. 2. Зависимость $C_p^0(T)$ для PtS₂ в низкотемпературной области: линия – экспериментальные данные, 1 – сглаживание полиномом (1), 2 – сглаживание методом сплайн-аппроксимации.

сти с отклонениями при гелиевых температурах $\pm 2\%$, при повышении температуры до 40 К отклонения уменьшаются до $\pm 0.4\%$ и составляют 0.2% в области 40–350 К.

Высокотемпературные измерения. Теплоемкость при 344.6–874.6 К изучалась методом дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch, Германия). Измерение теплоемкости α -корунда в области высоких температур показало, что полученные значения теплоемкости отличаются от литературных данных [15] не более чем на 3% во всем измеренном температурном диапазоне.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сглаживание 137 экспериментальных точек низкотемпературной теплоемкости (табл. 2) было проведено двумя методами: сплайн-аппроксимацией по программе, являющейся частью математического обеспечения банка данных ИВТАН-ТЕРМО [16], и ортонормированными полиномами [17]. Метод аппроксимирующего сплайна [16] не связан с конкретной формой представления зависимости $C_p = f(T)$, поэтому позволяет описывать различные аномалии теплоемкости.

Окончательно для расчета сглаженных значений теплоемкости и термодинамических функций был выбран метод полинома [17], коэффициенты которого представлены в табл. 3. Данное уравнение позволяет построить математическую

модель, описывающую зависимость поведения изобарной теплоемкости от температуры:

$$C_p = \sum_0^m A_j U^j, \quad (1)$$

где A – коэффициенты полинома,

$$U = \ln(T/400). \quad (2)$$

Сглаженные полиномом (1) значения теплоемкости и термодинамических функций PtS₂ в низкотемпературной области приведены в табл. 4. Дисперсия и среднее квадратичное отклонение сглаженных значений от экспериментальных величин составляют соответственно 0.02 Дж²/(моль² К²) и 0.14 Дж/(моль К). Сравнение сглаженных обоими методами величин теплоемкости $C_p(T)$ представлено на рис. 2.

По результатам высокотемпературных измерений выяснилось, что экспериментальные данные по теплоемкости существенно отличаются от экстраполяционных значений по уравнению авторов [5]:

$$C_p = 68.58 + 15.77 \times 10^{-3} T - 6.57 \times 10^{-5} T^{-2}, \quad (3)$$

которое приводит к сильно завышенным величинам C_p при температуре более 390 К (рис. 3), так как основано на узкой температурной области экспериментальных данных, полученных методом адиабатической калориметрии. Отметим, что в работе [5] не уточнены способы расчета параметров уравнения теплоемкости.

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости PtS₂ в области низких температур

T, К	C _p , Дж/(моль К)	T, К	C _p , Дж/(моль К)	T, К	C _p , Дж/(моль К)	T, К	C _p , Дж/(моль К)
Серия 1		192.39	55.01	Серия 2		34.96	7.001
88.27	24.93	195.69	55.33	5.32	0.0644	36.53	7.314
90.32	25.62	198.98	55.99	5.52	0.0876	38.10	8.002
92.38	26.32	202.69	56.56	5.72	0.101	39.68	8.412
94.43	27.06	206.80	57.22	5.92	0.122	41.27	9.002
96.49	27.94	210.91	57.84	6.20	0.157	42.86	9.296
98.55	28.65	215.02	58.29	6.59	0.194	44.46	9.774
100.62	29.36	219.12	58.99	6.98	0.211	46.10	10.33
103.29	30.59	223.20	59.35	7.48	0.254	47.70	10.84
106.56	31.76	227.27	59.84	8.11	0.299	49.32	11.34
109.84	32.86	231.27	60.33	8.78	0.315	50.93	12.21
113.13	34.06	235.36	60.64	9.46	0.444	52.56	12.74
116.41	35.28	239.48	61.29	10.15	0.6241	54.19	13.11
119.72	36.45	243.55	61.54	10.85	0.7012	55.82	13.35
123.01	37.48	247.62	62.03	11.57	0.7839	57.45	14.01
126.31	39.25	251.67	62.47	12.28	0.8941	59.09	14.45
129.61	40.28	255.70	63.01	13.05	0.9991	60.73	15.21
132.91	40.81	259.72	63.25	13.79	1.115	62.37	16.04
136.21	41.75	263.73	63.77	14.54	1.214	64.02	16.54
139.51	43.15	267.72	63.87	15.30	1.333	65.66	17.00
142.81	43.66	271.70	64.01	16.08	1.655	67.31	17.34
146.11	44.53	275.67	64.64	16.86	1.741	68.96	17.85
149.42	45.91	279.62	64.99	17.64	1.824	70.62	18.54
152.72	46.57	283.55	65.24	18.43	1.925	72.50	19.11
156.03	47.57	287.47	65.42	19.23	2.116	74.56	19.77
159.34	48.11	291.36	65.71	20.02	2.222	76.62	20.45
162.65	48.64	295.06	65.89	21.34	2.635	78.68	21.19
165.96	49.47	298.92	66.25	22.80	2.889	80.74	21.96
169.27	50.55	303.23	66.47	24.28	3.399	82.81	23.01
172.57	51.33	309.50	67.03	25.77	3.716	84.89	24.11
175.88	51.84	316.77	67.34	27.27	4.271	86.96	24.44
179.18	52.52	323.89	67.51	28.78	4.787	89.04	25.29
182.49	53.33	330.96	67.94	30.31	5.274	91.12	25.83
185.79	53.84	338.06	68.33	31.85	5.875	93.20	26.52
189.09	54.42	344.96	68.57	33.40	6.303		

Поэтому необходимо получить новое уравнение высокотемпературной теплоемкости PtS₂, которое бы опиралось на экспериментальные данные. Среди множества существующих математических моделей [18–28] лучше всего описывает ход кривой C_p(T) уравнение Майера–Келли:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}. \quad (4)$$

В 1986 г. И.Л. Ходаковский [28] предложил выразить свободный член *a* через равенство $a = 3Rn$, где *R* – универсальная газовая постоянная, *n* – количество атомов в молекуле:

$$C_p = 3Rn(1 + b_1T^{-1} + c_2T^{-2} + f_3T^{-3}) + bT. \quad (5)$$

Оценка моделей высокотемпературной теплоемкости. Оценка параметров уравнений высокотем-

пературной теплоемкости проведена с использованием метода наименьших квадратов:

$$C_{p,m}^o(T) = 74.97943 + 8.5255 \times 10^{-4}T - 8.003824 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{Майера-Келли}), \quad (6)$$

$$C_p = 78.92 - 3Rn(36.55T^{-1} + 39.20T^{-2} + 1.11 \times 10^6 T^{-3}) - 1.16 \times 10^{-3}T \quad (\text{Ходаковского}). \quad (7)$$

Оценка качества этих уравнений показала значение коэффициентов детерминации R^2 для уравнения (6) – 0.9976, для уравнения (7) – 0.9998. Чем ближе R^2 к 1, тем меньше влияние случайных факторов и сильнее зависимость от входящей в уравнение температуры. Для проверки значимости уравнения регрессии определена средняя ошибка аппроксимации \bar{A} , составившая для уравнений (6) и (7) 3.53 и 3.48% соответственно, что говорит о хорошей адекватности обеих моделей, которые можно использовать при расчете стандартных термодинамических функций PtS₂. Различие коэффициентов \bar{A} незначительное, в дальнейшем целесообразнее использовать наиболее часто используемое уравнение Майера–Келли (6).

Интерполяция полученных зависимостей (6) и (7) при $T = 298.15$ К приводит к величинам C_p 66.23 и 66.24 Дж/(моль К) соответственно. Рассчитанные значения хорошо согласуются с литературными данными [5] и величинами, полученными сплайн-аппроксимацией [16] и ортонорми-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1) $C_p = \sum_{j=0}^{10} A_j U^j$, где $U = \ln(T/400)$, для PtS₂

j	A_j , Дж/(моль К)
0	0.686821×10^2
1	-0.1587457×10^2
2	-0.15895866×10^3
3	-0.392689861×10^3
4	$-0.5886759784 \times 10^3$
5	$-0.51133130662 \times 10^3$
6	$-0.26624272846 \times 10^3$
7	$-0.8486513535 \times 10^2$
8	$-0.16257310109 \times 10^2$
9	$-0.17206645396 \times 10^1$
10	$-0.7738693878 \times 10^{-1}$

рованными полиномами [17] на основании наших исследований методом адиабатической калориметрии в интервале от 5.32 до 344.96 К, равными 66.18 ± 0.13 и 66.16 ± 0.14 Дж/(моль К) соответственно.

Энергия Гиббса образования дисульфида платины из простых веществ $\Delta_f G^o(\text{PtS}_2, 298.15 \text{ К})$. Стандартная энтальпия образования PtS₂ $\Delta_f H^o(298.15) = -111.712 \pm 2.928$ кДж/моль взята из [29], а стандартная энтропия образования вычислена на

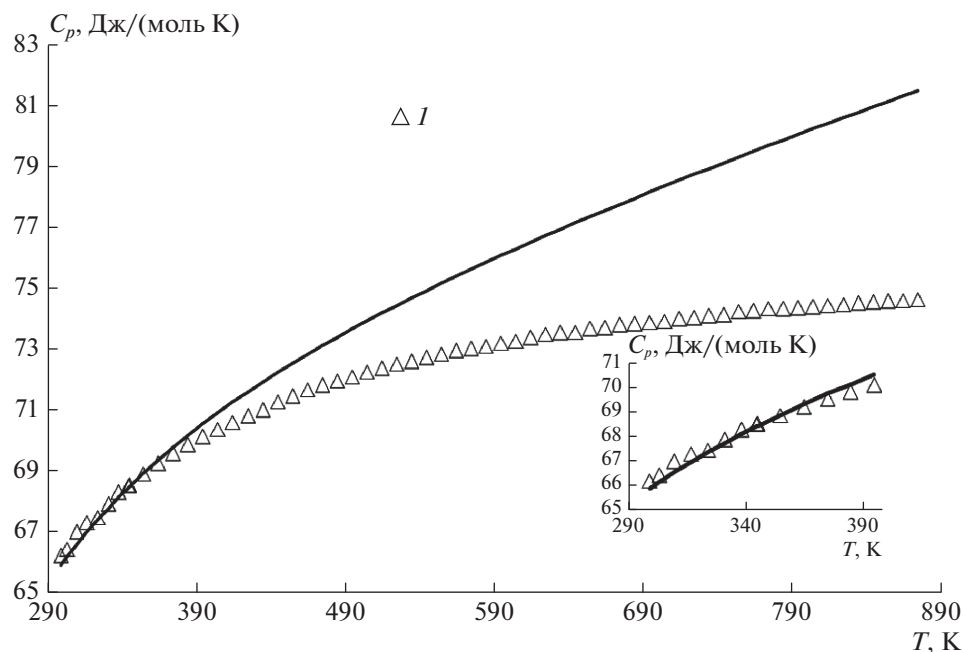


Рис. 3. Зависимость $C_p^o(T)$ для PtS₂ в высокотемпературной области: линия – экстраполяция данных [5], I – экспериментальные данные настоящей работы.

Таблица 4. Теплоемкость и термодинамические функции PtS₂ в области 10–330 К

T, К	$C_p^0(T)^*$, Дж/(моль К)	$C_p^0(T)$, Дж/(моль К)	$S^0(T)$, Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(0)$, Дж/моль	$\Phi^0(T)$, Дж/(моль К)
10	0.5165	0.6033	0.2156	1.445	0.07105
15	1.295	1.329	0.6183	6.535	0.1826
20	2.367	2.187	1.104	15.07	0.3498
25	3.673	3.599	1.736	29.37	0.5607
30	5.157	5.255	2.537	51.47	0.8208
35	6.761	6.929	3.473	81.95	1.131
40	8.427	8.547	4.504	120.7	1.488
45	10.10	10.12	5.602	167.3	1.883
50	11.74	11.67	6.748	221.8	2.312
60	14.99	14.86	9.155	354.3	3.250
70	18.27	18.24	11.70	519.6	4.274
80	21.75	21.83	14.37	719.9	5.367
90	25.55	25.55	17.15	956.7	6.521
100	29.19	29.30	20.04	1231	7.727
110	33.01	32.97	23.00	1543	8.980
120	36.53	36.50	26.02	1890	10.27
130	40.20	39.82	29.08	2272	11.60
140	43.07	42.90	32.14	2686	12.96
150	45.74	45.73	35.20	3129	14.34
160	48.29	48.30	38.24	3599	15.74
170	50.63	50.61	41.24	4094	17.15
180	52.73	52.69	44.19	4611	18.57
190	54.56	54.55	47.09	5147	20.00
200	56.18	56.21	49.93	5701	21.42
210	57.63	57.69	52.71	6271	22.85
220	58.95	59.03	55.42	6854	24.27
230	60.17	60.23	58.07	7451	25.68
240	61.29	61.33	60.66	8059	27.08
250	62.32	62.32	63.18	8677	28.48
260	63.26	63.24	65.65	9305	29.86
270	64.13	64.09	68.05	9942	31.23
280	64.92	64.88	70.40	10590	32.57
290	65.64	65.61	72.68	11240	33.93
298.15	66.18	66.16	74.51	11780	35.00
300	66.30	66.28	74.92	11900	35.25
310	66.90	66.90	77.10	12560	36.59
320	67.44	67.47	79.24	13240	37.86
330	67.93	67.97	81.32	13910	39.17

* Сглаживание методом сплайн-аппроксимации.

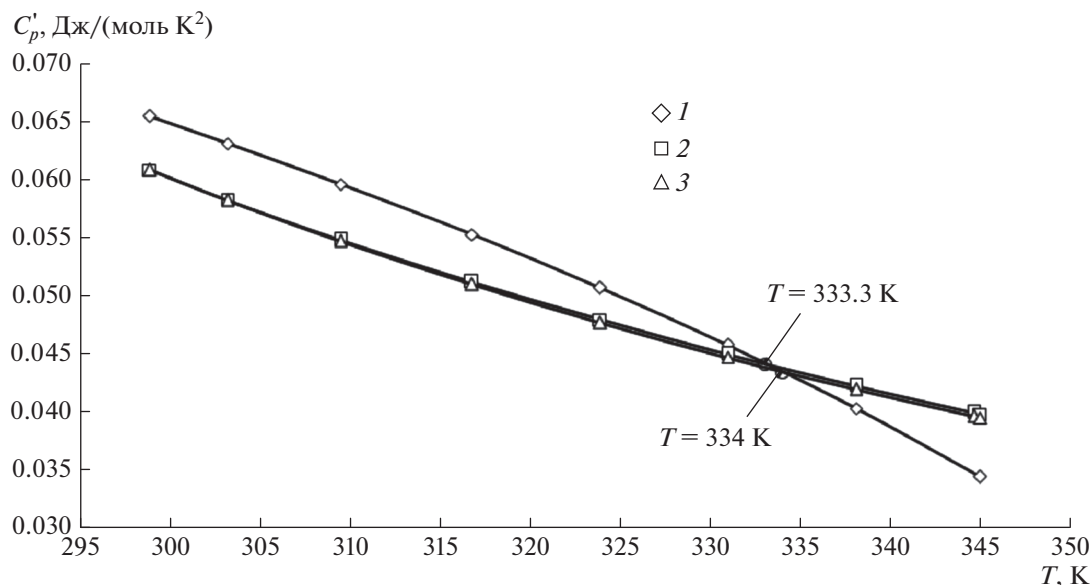


Рис. 4. Зависимость производной теплоемкости $C'_p(T)$ PtS₂ по температуре в области стыка низко- и высокотемпературных кривых: 1 – дифференцирование C_p , сглаженной полиномом (1), 2 – дифференцирование зависимости C_p по уравнению Майера–Келли (6), 3 – дифференцирование зависимости C_p по уравнению Ходаковского (7).

основании полученного нами из низкотемпературных измерений теплоемкости значения энтропии PtS₂ и литературных данных по стандартным энтропиям платины и серы [29]. Погрешности измерений вычислялись по правилу сложения погрешностей. Таким образом, $\Delta_p S^\circ(298.15) = S^\circ(\text{PtS}_2) - S^\circ(\text{Pt}) - 2S^\circ(\text{S}) = -30.883 \pm 0.393$ Дж/(моль К), а энергия Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298.15) = -102.51 \pm 2.93$ кДж/моль.

Согласование низко- и высокотемпературной ветвей теплоемкости дисульфида платины. Стремясь к гладкой стыковке кривых теплоемкости, мы определили температуру, ниже которой теплоемкость хорошо описывалась бы уравнением (1), а выше – (6) или (7), при этом в точке стыка совпадали бы не только значения теплоемкости, но и ее производной по температуре. Для этого были построены масштабированные графики зависимости производной теплоемкости $C'_p(T)$ (рис. 4). Для уравнения Майера–Келли (6) точкой стыка с низкотемпературными данными является $T \approx 333.3$ К, для уравнения Ходаковского (7) – $T \approx 334$ К. Значения термодинамических функций PtS₂ в области 340–850 К, полученные интегрированием уравнения Майера–Келли, приведены в табл. 5.

Оценка фрактальной размерности. Приближение Дебая (8) для теплоемкости при постоянном объеме выведено для изотропных сред, а для сло-

истых структур целесообразнее применять уравнение (9) [30]:

$$C_V = 3Rr \left\{ 12 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dy - \frac{3\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right\}, \quad (8)$$

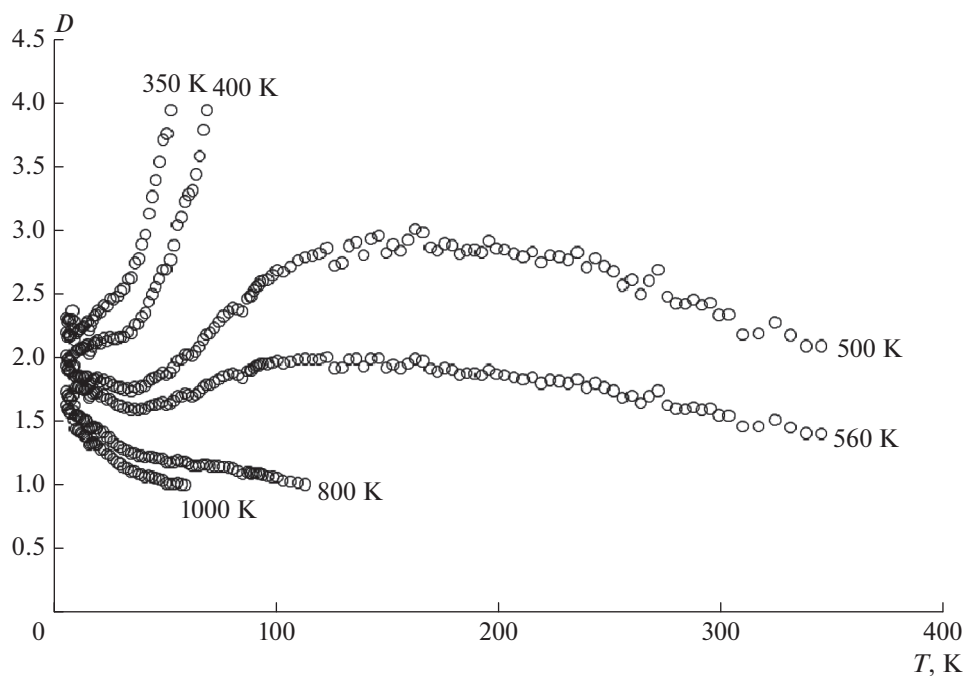
$$C_V = 3Rr \left\{ D(D+1) \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^D \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^D}{e^x - 1} dy - \frac{D\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right\}, \quad (9)$$

где D – фрактальная размерность, r – число атомов в элементарной ячейке. Если $D = 3$, то выражение (9) идентично уравнению (8) [31].

Задавая различные величины характеристической температуры Дебая, из графика $D = f(T)$ можно приближенно оценить фрактальную размерность для дисульфида платины: $D \approx 2.5$ (рис. 5). Это подтверждает слоистую структуру PtS₂, где между слоями действуют слабые ковалентные взаимодействия. Ориентируясь на это значение, из зависимости $\Theta_D = f(T)$ можно оценить характеристическую температуру Дебая: $\Theta_D \approx 550$ К (рис. 6). Падение характеристической температуры на кривых $\Theta_D = f(T)$ при низких температурах обусловлено неучтенными квантовыми эффектами. При $T \geq 200$ К Θ_D начинает падать, что может быть связано с ангармонизмом тепловых колебаний, а также с неточностью определения вклада работы расширения решетки.

Таблица 5. Теплоемкость и термодинамические функции PtS₂ в области 340–850 К

T, K	$C_p^0(T),$ Дж/(моль К)	$S^0(T),$ Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(0),$ Дж/моль	$\Phi^0(T),$ Дж/(моль К)
340	68.35	83.35	14590	40.43
350	68.74	85.34	15280	41.68
360	69.11	87.28	15970	42.92
370	69.45	89.18	16660	44.15
380	69.76	91.04	17360	45.36
390	70.05	92.85	18060	46.55
400	70.32	94.63	18760	47.73
410	70.57	96.37	19460	48.90
420	70.80	98.07	20170	50.05
430	71.02	99.74	20880	51.18
440	71.22	101.4	21590	52.31
450	71.41	103.0	22300	53.41
460	71.59	104.6	23020	54.51
470	71.76	106.1	23740	55.59
480	71.91	107.6	24450	56.66
490	72.06	109.1	25170	57.71
500	72.20	110.5	25900	58.76
550	72.80	117.5	29520	63.78
600	73.27	123.8	33170	68.52
650	73.64	129.7	36850	73.01
700	73.94	135.2	40540	77.25
750	74.20	140.3	44240	81.28
800	74.41	145.1	47960	85.12
850	74.60	149.6	51680	88.78

**Рис. 5.** Температурные зависимости фрактальной размерности $D = f(T)$ при различных фиксированных характеристических температурах Дебая Θ_D .

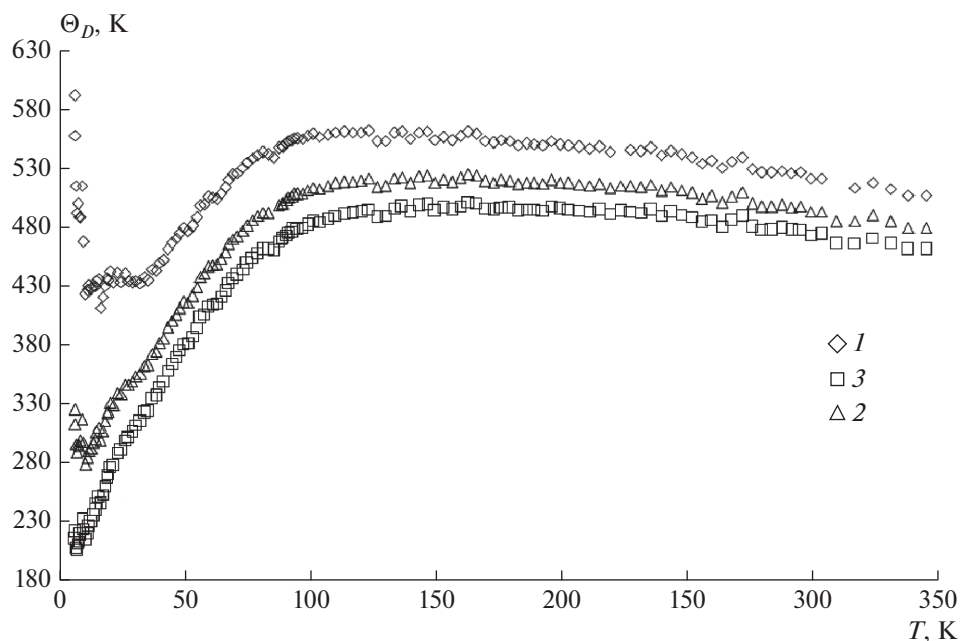


Рис. 6. Температурные зависимости характеристической температуры Дебая $\Theta_D = f(T)$ при различных фиксированных фрактальных размерностях: $D = 2$ (1), 2.5 (2), 3 (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основании измерения изобарной теплоемкости для кристаллического дисульфида платины двумя методами в широком температурном диапазоне рассчитаны термодинамические функции и проведено согласование низко- и высокотемпературных ветвей теплоемкости. Важным результатом работы можно считать определение энергии Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ(\text{PtS}_2, 298.15 \text{ K}) = -102.51 \pm 2.93 \text{ кДж/моль}$) и оценку температуры Дебая ($\Theta_D \approx 550 \text{ K}$).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование поддержано РНФ (проект № 17-17-01220).

Работа по синтезу PtS₂ поддержана правительством Российской Федерации: Программа 211, соглашение № 02.A03.21.0006 и Программой повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета.

Исследование теплоемкости PtS₂ в работе выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. *Металлургия благородных металлов*. М.: Металлургия, 1987. 432 с.
2. Бетехтин А.Г. *Курс минералогии*. М.: КДУ, 2007. 721 с.
3. Лякишев Н.П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справочник. М.: Машиностроение, 1997. 586 с.
4. Рупан Р., Четяну И. *Неорганическая химия. Химия металлов*. М.: Мир, 1972. Т. 2. 672 с.
5. Westrum E.F., Jr., Carlson H.G. Low-Temperature Heat Capacities and Thermodynamic Functions of Some Palladium and Platinum Group Chalcogenides. II. Dichalcogenides; PtS₂, PtTe₂, and PdTe₂ // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 35. № 5. P. 1670–1676.
6. Sassani D.C., Shock E.L. // *Dep. Earth and Planetary Sci.* 1982. V. 62. № 15. P. 2643–2671.
7. Wagman D., Evans W.H., Parker V.B. *The NBS tables of chemical Thermodynamic Properties*. Washington, DC: Am. Chem. Soc. A. 1982. V. 11. P. 407.
8. Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. *Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии*. М.: Наука, 1968. 144 с.
9. Ефимов А.И., Белорикова И.И., Василькова И.В. и др. *Свойства неорганических соединений*. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
10. Каржавин В.К. Сульфиды палладия и платины. Термодинамические свойства // *Эл.-науч. журн. Вестник Отделения наук о Земле РАН*. 2004. № 1(22).
11. Каржавин В.К. Сульфиды, селениды, теллуриды платины и палладия. Оценка термодинамических свойств // *Геохимия*. 2007. Т. 45. № 9. С. 1014–1021.
12. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

13. *Furuset S., Selte K., Kjekshus A.* Redetermined Crystal Structures of NiTe₂, PdTe₂, PtS₂, PtSe₂ and PtTe₂ // *Acta Chem. Scand.* 1965. V. 19. № 1. P. 257.
14. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* Low Temperature Heat Capacity of 1-bromoperfluorooctane // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. № 6. P. 623–637.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
15. *Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S., Bernstein G., West E.D.* Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (Alpha-Al₂O₃) from 10 to 2250 K // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1982. V. 87. № 2. P. 159–163.
<https://doi.org/10.6028/jres.087.012>
16. *Иорши В.С., Толмач П.И.* Методика и программа обработки экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости с использованием аппроксимирующего сплайна // *Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60. № 10. С. 2583–2587.
17. *Гуревич В.М., Хлюстов В.Г.* Калориметр для определения низкотемпературной теплоемкости минералов. Теплоемкость кварца в интервале 9–300 К // *Геохимия.* 1979. № 6. С. 829–839.
18. *Maier, C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High-Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243–3246.
19. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений (пер. с англ. В.А. Левицкого, В.М. Сахарова). М.: Мир, 1971. 807 с.
20. *Yokokawa H.* Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds // *J. Nat. Chem. Lab. Ind. Jpn.* 1988. V. 83. P. 147–173.
21. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: справочное пособие (пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова). 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
22. *Haas J.L., Jr., Fisher J.R.* Simultaneous evaluation and Correlation of Thermodynamic Data // *Am. J. Sci.* 1976. V. 276. P. 525–545.
23. *Holland T.J.B., Powell R.* An Internally Consistent Thermodynamic Dataset with Uncertainties and Correlations; 2, Data and Results // *J. Metamorph. Geol.* 1985. № 3. P. 343–370.
24. *Berman R.G., Brown T.H.* The Heat Capacity of Minerals in the System K₂O–Na₂O–CaO–MgO–FeO–Fe₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–H₂O–CO₂: Representation, Estimation, and High Temperature Extrapolation // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1985. V. 89. P. 168–183.
25. *Richet P., Gillet P., Fiquet G.* Thermodynamic Properties of Minerals: Macroscopic and Microscopic Approaches // *Adv. Phys. Geochem.* N.Y.: Springer-Verlag, 1992. V. 8. P. 98–131.
26. *Бычинский В.А., Исаев В.П., Тупицын А.А.* Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии. Ч. 1. Теория и методология физико-химического моделирования: Уч. пособие. Иркутск: Ирк. ун-т, 2004. 131 с.
27. *Fei Y., Saxena S.K.* An Equation for the Heat Capacity of Solids // *Geochim. Cosmochim.* 1987. V. 51. P. 251–254.
28. *Ходаковский И.Л.* О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // *Вестн. ОНЗ РАН.* 2012. Т. 4. NZ9001.
https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
29. Термические константы веществ. Справочник под ред. Глушко В.П. М. 1965–1982.
<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
30. *Тюрин А.В., Изотов А.Д., Гавричев К.С. и др.* Описание теплоемкости полупроводниковых соединений A^{III}B^{VI} с использованием фрактальной модели // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 9. С. 979–982.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14090164>
31. *Шебершинева О.В., Изотов А.Д., Гавричев К.С., Лазарев В.Б.* Метод обработки данных низкотемпературной калориметрии с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов // *Неорган. материалы.* 1996. Т. 32. № 1. С. 36–40.